

05;06.4;15.2

Термомеханический анализ эффекта памяти формы полиуретанового композита, используемого для создания разворачиваемых конструкций космического назначения

© Т.А. Шалыгина^{1,2}, С.Ю. Воронина^{1,2}, А.Ю. Власов¹, К.А. Пасечник^{1,2}, И.В. Обверткин^{1,2}¹ Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнёва, Красноярск, Россия² Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“, Красноярск, Россия
E-mail: leonova.ta@inbox.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2019 г.

В окончательной редакции 12 февраля 2019 г.

Принято к публикации 12 февраля 2019 г.

Исследована возможность применимости трехточечного изгибающего зажима термомеханического анализатора для исследования эффекта памяти формы у конструкционного полиуретанового композита. Изучены вязкоупругие свойства образца в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Определены параметры, влияющие на коэффициент восстановления исходной формы (R_r) и коэффициент фиксации временной формы (R_f). Установлены условия деформирования и охлаждения полиуретанового композита, позволяющие достичь значений $R_r = 99.98\%$ и $R_f = 99.70\%$.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47711.17713

Некоторые задачи космических технологий подразумевают использование крупногабаритных конструкций специального назначения (антенны современной спутниковой связи, солнцезащитные пространственные структуры, системы солнечных батарей и др.). Доставка на околоземную орбиту объектов таких размеров порождает множество задач, решение которых затрагивает различные области науки. В связи с этим активно исследуются новые материалы, обладающие эффектом памяти формы (ЭПФ), для изготовления трансформируемых конструкций с возможностью придания им временной компактной формы на Земле и восстановления развернутой (исходной) формы в космическом пространстве [1]. Применение полимерных материалов (ПМ) в этом случае обусловлено низкой стоимостью и снижением веса конструкций, подходящим температурным интервалом реализации и низкой температурой инициации ЭПФ (около 100°C) [2]. ПМ, обладающим перечисленными выше достоинствами и используемым в качестве связующего при создании полимерных композиционных материалов, является реактопластичный полиуретан с ЭПФ [3].

Для моделирования рабочего процесса разворачивания трансформируемых конструкций необходимо исследовать физические принципы алгоритма свободного восстановления замороженной деформации используемого материала с ЭПФ. Поэтому в настоящей работе приводятся результаты исследования ЭПФ у конструкционного полиуретанового композита (КПК), используемого для изготовления составных частей (шпангоутов) крупногабаритных трансформируемых рефлекторов космических антенн [4]. Целью работы является изучение воз-

можной применимости трехточечного изгибающего зажима в режиме одноосной контролируемой изгибающей нагрузки термомеханического анализатора (ТМА) для исследования ЭПФ у КПК в условиях, приближенных к реальным. Кроме того, в данном исследовании особое внимание уделялось определению наиболее подходящего режима деформирования с точки зрения эффективной фиксации (упаковки) временной формы и точности восстановления (разворачивания) исходной формы КПК.

Объектом исследования служит образец КПК, состоящий из полиуретановой матрицы Diaplex MP5510 (Япония) с температурой стеклования $T_g = 55^\circ\text{C}$ [5] и углеткани Ст 12073 (Россия). Образец был изготовлен методом контактного формования в Ресурсном центре коллективного пользования „Космические аппараты и системы“ ФБГОУ ВО „Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнёва“.

Термомеханические (ТМ) исследования вязкоупругих свойств КПК с ЭПФ были проведены с использованием динамического механического анализатора (ДМА) Q800 производства TA Instruments (США). Измерение комплексного модуля Юнга (E^*) образца осуществлялось с использованием трехточечного изгибающего зажима и линейного температурного сканирования в режиме нагревания от 0 до 100°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Частота динамического нагружения композита составила 1 Hz, относительная деформация не более 0.1%. Образец КПК представлял собой пластину размером $30 \times 12.5 \times 0.65$ mm. По значению точки перегиба температурной зависимости модуля упругости $E'(T)$ в области перехода стеклования определялось значение T_g согласно ГОСТ Р 56753–2015 (ИСО 6721-11:2012).

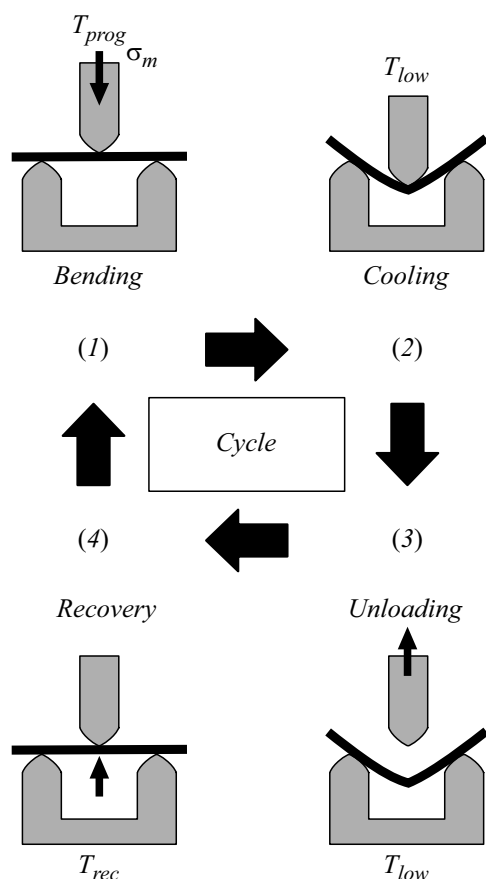


Рис. 1. Схематическое представление циклического термомеханического исследования эффекта памяти формы у конструкционного полиуретанового композита с использованием трехточечного изгибающего зажима.

Исследование ТМ-цикла ЭПФ КПК проводилось с использованием трехточечного изгибающего зажима термомеханического анализатора TMAQ400EM производства TA Instruments (США). Измерения выполнялись в режиме регулируемой изгибающей нагрузки и изменяющейся температуры по заданной программе с одновременным измерением продольного перемещения образца. Образец КПК представлял собой брусок размером $10 \times 1.22 \times 0.72$ mm.

Метод циклического ТМ-исследования ЭПФ, описанный в 1992 г. в работе [6], подразумевал наличие четырех этапов, включающих в себя: этап 1 — нагревание образца до температуры T_{prog} (programming temperature), при которой осуществлялась деформация образца; этап 2 — создание „замороженного“ деформированного состояния в процессе охлаждения до температуры ниже интервала стеклования T_{low} (low temperature) при постоянном значении напряжения σ_m (maintaining); этап 3 — полная разгрузка образца; этап 4 — последующее восстановление исходной формы при нагревании образца до температуры выше температуры стеклования T_{rec} (recovery temperature) (рис. 1).

Исследуемый образец КПК рассматривался в качестве ТМ-устройства, используемого в трансформируемых конструкциях космического назначения, поэтому наиболее подходящим режимом программирования являлся контроль σ_m . При использовании трехточечного изгибающего зажима в ТМА максимальное значение прикладываемой силы к образцу КПК составило 1.2 N ($\sigma_m \approx 15$ МПа), при этом максимальное значение деформации $\varepsilon_m \approx 20\%$. Для определения наиболее эффективной T_{prog} с точки зрения восстановления формы нами были получены результаты исследования ТМ-цикла ЭПФ у КПК при $T_{prog} = 55, 65$ и 80°C . При этом значение T_{rec} должно быть на $20\text{--}30^\circ\text{C}$ больше T_{prog} ; $T_{low} \approx 23^\circ\text{C}$. ТМ-исследования ЭПФ проводились без выдержки ($t_H = 0$) образца при установленном σ_m и при выдерживании в течение $t_{H1} = 10$ min в конце этапа 1 в высокоэластическом состоянии и в течение $t_{H2} = 10$ min в конце этапа 2 в застеклованном состоянии за один ТМ-цикл ($t_{H12} = t_{H1} + t_{H2} = 20$ min). Значение температуры T_{sw} (switching temperature), при которой происходит критическое изменение формы образца при свободном восстановлении замороженной деформации, определялось как точка перегиба кривой восстановления (зависимость $\varepsilon(T)$) при нагревании от T_{low} до T_{rec} на этапе 4 цикла ТМ-анализа ЭПФ.

Определяющим параметром ЭПФ является коэффициент восстановления формы (R_r), показывающий долю обратимых деформаций, приобретенных в результате механического воздействия на образец в высокоэластическом состоянии:

$$R_r = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p}{\varepsilon_m} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где ε_m — значение общей деформации, определяемой как сумма мгновенной упругой ε_l и запаздывающей высокоэластической деформации ε_c ($\varepsilon_m = \varepsilon_l + \varepsilon_c$), ε_p — необратимая пластическая деформация. Наряду с R_r важным параметром ЭПФ является коэффициент фиксации формы (R_f), определяющий долю фиксированных деформаций, т.е. способность материала „запоминать“ временную форму:

$$R_f = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ε_u — деформация, установившаяся в результате мгновенного восстановления некоторой части структурных единиц после снятия нагрузки ε_m на этапе 3.

ДМА-кривые E^* (рис. 2) описывают вязкоупругое поведение образца КПК в интервале температур от 0 до 105°C . На кривой 1 отчетливо выражена область снижения динамического модуля упругости E' с 26 до 2.7 GPa в диапазоне от 20 до 90°C , что соответствует переходу связующего композита из стеклообразного состояния в высокоэластическое. При использовании частоты нагружения 1 Hz происходит смещение значения максимума пика $\tan \delta$ в высокотемпературную область на $5\text{--}15^\circ\text{C}$ [7]. Поэтому нами были определены

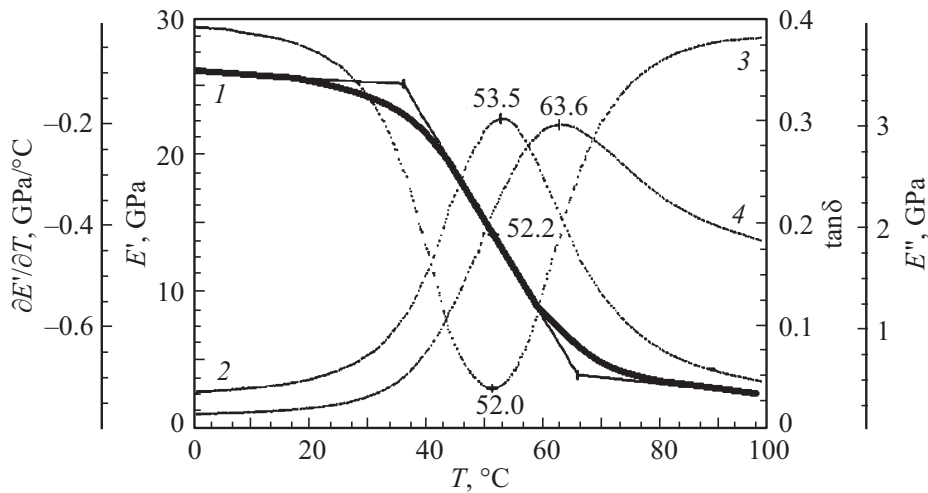


Рис. 2. Термомеханические кривые температурных зависимостей динамического модуля упругости E' (1), модуля механических потерь E'' (2), производной E' по температуре $\partial E'/\partial T$ (3) и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ (4) для полиуретанового композита с памятью формы. Числа около кривых соответствуют температуре максимумов и минимумов сигналов.

величины T_g для образцов КПК как значения точки перегиба на кривой $E'(T)$, которые близки к значениям максимума пика $E''(T)$ и минимума пика $\partial E'/\partial T(T)$ [8]. Исходный образец КПК имел значение $T_g = 52.2^\circ\text{C}$, что на 3°C ниже температуры стеклования неармированной полиуретановой матрицы.

На ТМ-кривой $\varepsilon(t)$ начиная с тринадцатой минуты ($t = 13 \text{ min}$) можно наблюдать запаздывающую высокоэластическую деформацию ε_c , описывающую релаксационную природу деформации ПМ (рис. 3, *a, b*). Во время охлаждения молекулярные цепи, находящиеся все еще в высокоэластическом состоянии, испытывают под действием теплового движения беспорядочные толчки, приводящие к изменению конформационных состояний, при этом уменьшается значение ε_u , что в свою очередь ведет к уменьшению значения R_f . Выдерживание образца при постоянном σ_m в застеклованном состоянии приводит к уменьшению доли мгновенной обратимой деформации, возникающей после разгрузки образца, при этом увеличивается значение R_f . Поэтому выдерживание образца в конце этапа 1 не является эффективным инструментом улучшения фиксации временной формы.

ТМА-кривые $\varepsilon(T)$ показывают, что значение T_{SW} практически не зависит от величины σ_m и t_H , однако сильно зависит от значения T_{prog} (рис. 3, *c, d*). Увеличение значения T_{prog} на 10 и 25°C приводит к смещению значения T_{SW} в высокотемпературную область на 5 и 9°C соответственно. Также увеличение значения T_{prog} ведет к расширению температурного интервала восстановления замороженной деформации в среднем на $15\text{--}20^\circ\text{C}$.

Значения параметров ε_m , ε_p и ε_u , необходимых для расчета R_f и R_r (см. таблицу), определялись при помощи ТМА-данных (рис. 3). Максимальное значение $R_r = 99.98\%$ было получено при температу-

Экспериментально полученные значения параметров эффекта памяти формы для конструкционного полиуретанового композита

$T_g, ^\circ\text{C}$	E', GPa	$T_{\text{prog}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{SW}}, ^\circ\text{C}$	$R_r, \%$	$R_f, \%$
52.2 ± 1	26	$t_H = 0 \text{ min}$			
		55 ± 1	57.3	98	95.4
		65 ± 1	62.4	99.9	97.8
		80 ± 1	66.5	99.8	93.9
		$t_{H12} = 20 \text{ min}$			
		55 ± 1	57.3	96 (96.8)*	99.7
		65 ± 1	62.2	96.9 (97.2)*	99.3
		80 ± 1	66.4	94.6 (97.5)*	99.1

* Значения, полученные при $T_{\text{rec}} > T_{\text{prog}}$ на 45°C .

ре $T_{\text{prog}} = 65^\circ\text{C}$ и $t_H = 0 \text{ min}$, а $R_f = 99.70\%$ при $T_{\text{prog}} = 55^\circ\text{C}$ и $t_{H12} = 20 \text{ min}$. Увеличение температуры T_{prog} до 80°C приводит к снижению значений R_f до 93.90% и R_r до 94.60% .

Ухудшение эффекта восстановления формы происходит из-за существенного перемещения молекулярных сегментов ПМ при деформировании. Это происходит вследствие ослабления межмолекулярных связей, которые до этого фиксировали их в определенном пространственном положении. Таким образом, если после деформирования образца произвести быстрое его охлаждение, снизив долю высокоэластической деформации, можно предотвратить существенную перестройку структурных единиц и тем самым повысить значение R_r . Если при этом произвести выдерживание материала при установленном постоянном значении σ_m в застеклованном состоянии, то можно повысить и качество фиксации (упаковки) образца, оставляя высоким значение R_r (развертывание).

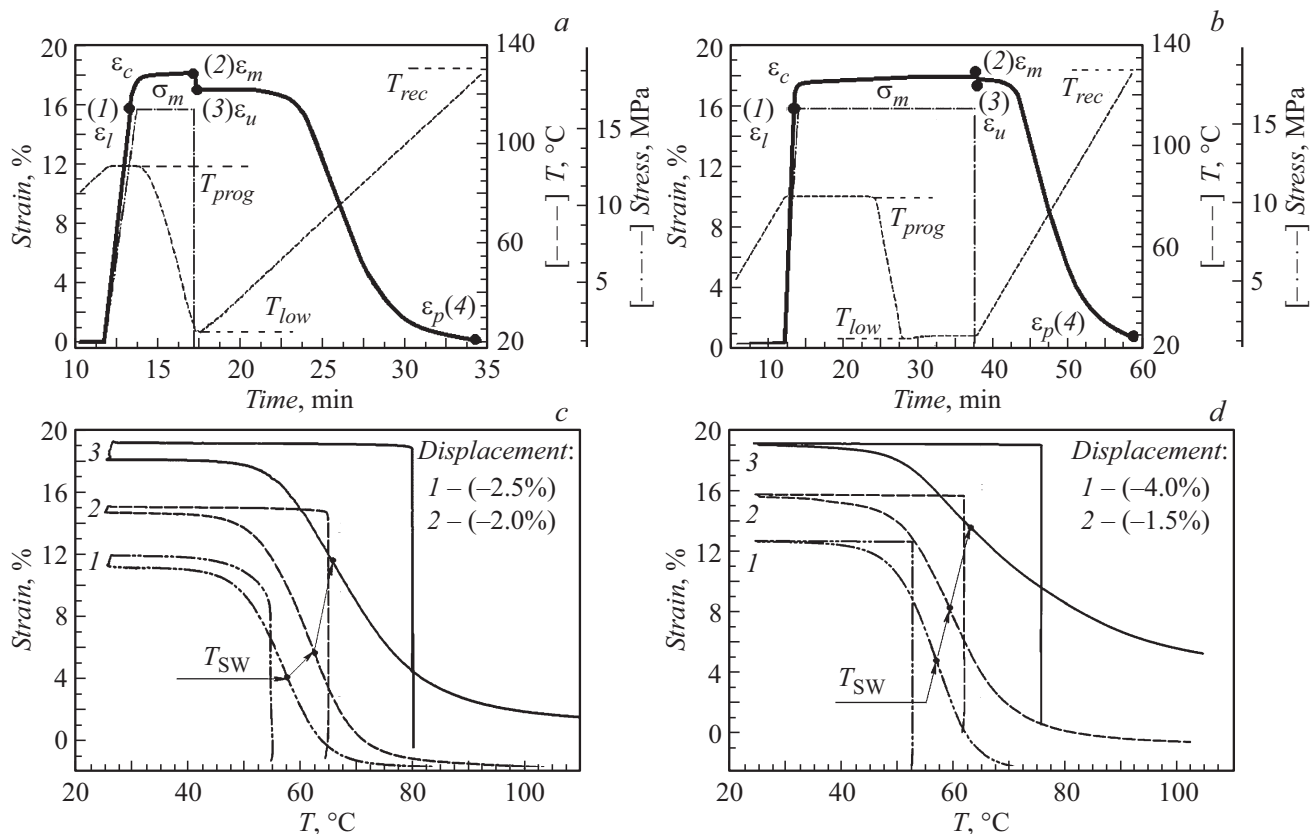


Рис. 3. Термомеханические кривые деформации, температуры и напряжения в зависимости от времени для полиуретанового композита с памятью формы, деформированного при $T_{prog} = 80^\circ\text{C}$ и $t_H = 0$ (a), $t_{H12} = 20$ min (b), и температурные зависимости деформации при $t_H = 0$ (c) и $t_{H12} = 20$ min (d); T_{prog} , °C: 1 — 55, 2 — 65, 3 — 80.

В работе показана возможность использования трехточечного изгибающего зажима для термомеханического анализа эффекта памяти формы конструкционного полиуретанового композита, используемого для изготовления развертываемых конструкций космического назначения. Установлено, что максимальное значение R_r (99.98%) образца КПК было получено в режиме контролируемой изгибающей нагрузки ($F = 1.2$ N) при $T_{prog} = 65^\circ\text{C}$ и $t_H = 0$ min. Показано, что выдерживание образца полиуретанового композита в застеклованном состоянии в течение 10 min при постоянной нагрузке позволяет увеличить R_f до 99.70%. Выявлено, что при увеличении значения температуры деформирования T_{prog} на 10 и 25 °C происходит смещение температуры критического изменения формы образца (T_{SW}) при свободном восстановлении замороженной деформации в высокотемпературную область на 5 и 9 °C соответственно.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (Министерства образования и науки РФ) по договору 02.G25.31.0147.

Список литературы

- [1] Dao D.T., Ha N.S., Goo N.S., Yu W.-R. // J. Intell. Mater. Syst. Struct. 2017. V. 29. N 8. P. 1560–1574. DOI: 10.1177/1045389X17742728
- [2] Hager M.D., Bodea S., Weber C., Schubert U.S. // Prog. Polymer Sci. 2015. V. 49-50. P. 3–33. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2015.04.002
- [3] Huang W.M., Yang B., Zhao Y., Ding Z. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. N 17. P. 3367–3381. DOI: 10.1039/B922943D
- [4] Тутов М.А., Власов А.Ю., Пасечник К.А., Масалимов Р.Ф., Обверткин И.В. Трансформируемый рефлектор космических систем связи. Патент РФ 179275. Заявл. 21.12.2017. Оpubл. 07.05.2018. Бюл. № 13.
- [5] Applications Table. SMP Technologies Inc. URL: <http://www2.smp techno.com/en/smp>
- [6] Tobushi H., Hayashi Sh., Kojima Sh. // JSME Int. J. 1992. V. 35. N 3. P. 296–302. DOI: 10.1299/jsmea1988.35.3_296
- [7] Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Пер. с англ. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1978. 312 с.
- [8] Старцев О.В., Каблов Е.Н., Махоньков А.Ю. // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2011. № SP2. С. 104–113.