

УДК 678.686:677.017.68

ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СИСТЕМ

А.Н. Трофимов¹, канд. техн. наук, Н.В. Алексимов^{2*}, И.Д. Симонов-Емельянов², д-р техн. наук

¹ОАО «НПО Стеклопластик»

(141551, Московская обл., Солнечногорский р-н, пос. Андреевка, с. 3-А)

²ФГБОУ ВО «Московский технологический университет (МИТХТ)»

(119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86; *e-mail: heknegative@mail.ru)

Статья поступила 16.03.2016

Рассмотрено влияние содержания полых стеклянных микросфер марки МС-ВП-А9 и температуры отверждения на кинетику нарастания остаточных напряжений в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах на основе эпоксидиановых олигомеров марок DER-330 и ЭД-20. Показано, что введение полых стеклянных микросфер и изменение обобщенных параметров структуры приводят к снижению уровня остаточных напряжений примерно в два раза при отверждении эпоксидных олигомеров, различающихся средней молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением и содержанием ассоциатов.

Ключевые слова: остаточные напряжения, полимерные композиционные материалы, наполнитель, эпоксидные олигомеры, дисперсные структуры

Введение

Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств является достаточно сложной оптимизационной задачей. Прочность изделий из ПКМ зависит от уровня остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$), которые возникают при отверждении эпоксидных связующих, формировании трехмерной пространственной структуры и усадке [1, 2]. При введении в полимерные матрицы дисперсных наполнителей формируется дисперсно-наполненная структура ПКМ (ДНПКМ). Модель структуры описывается основными и обобщенными параметрами, которые определяют технологические и эксплуатационные свойства ПКМ [3, 4].

Кинетика и уровень остаточных напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров были изучены ранее в работе [5]. При введении дисперсной фазы общая усадка композита при отверждении уменьшается, а усадка полимерного связующего не зависит от содержания наполнителя при размере частиц

более 10 мкм [6], что может оказывать влияние на остаточные напряжения.

Представляло интерес изучение влияния наполнителя и обобщенных параметров структуры ДНПКМ на основе эпоксидиановых олигомеров (ЭДО) на кинетику и уровень остаточных напряжений при отверждении и установлении связи между ними с целью направленного регулирования технологических процессов.

Объекты и методы исследования

Для изучения кинетики нарастания напряжений и уровня остаточных напряжений при отверждении дисперсно-наполненных систем на основе ЭДО использовали консольный метод (ГОСТ 13036—67).

В качестве объектов выбрали ЭДО марок DER-330 (компания DOW, США) и ЭД-20 (ГОСТ 10587—84), полые стеклянные микросферы (ПСМС) марки МС-ВП-А9 (2) (ТУ 6-48-91—92) с диаметром частиц ~67 мкм и жидкий отвердитель аминного типа фирмы DOW — триэтилентетрамин (ТЭТА).

Количество отвердителя в связующем рассчитывали исходя из равенства эпоксидного и аминного эквивалентов.

Кинетику нарастания напряжений при отверждении ЭДО исследовали на пластинах из алюмоборосиликатного стекла размером $100 \times 15 \times 0,35$ мм в изотермическом режиме отверждения при 25, 50, 70, 100 и 120 °С в течение 24 ч. Стеклянные подложки позволяют моделировать процессы в стеклопластиках на основе стеклянных волокнистых наполнителей и эпоксидных связующих.

Для определения составов ДНПКМ, обобщенных параметров структуры, классификации материалов по структурному принципу и для нахождения корреляции в терминах «состав», «структура», «свойства» были определены основные параметры ПСМС [3] и рассчитаны обобщенные параметры структуры по формулам, предложенным в работе [3]. Классификацию ДНПКМ по структурному принципу проводят по характерным значениям обобщенного параметра Θ согласно структурным переходам дисперсно-наполненных систем по теории решеток (перколяция) [7] с учетом упаковки дисперсных частиц.

При введении частиц ПСМС марки МС-ВП-А9 с диаметром от 67 мкм (максимальное содержание наполнителя составляет $\varphi_{\max} \approx 62\%$ (об.)) в эпоксидные олигомеры характерные значения параметра Θ (90, 75, 45, 20 и 0% (об.)) достигаются при содержании

наполнителя (φ_n) в системе 6, 16, 25, 32 и 62% (об.) соответственно. Для изучения кинетики и уровня остаточных напряжений при отверждении были получены дисперсно-наполненные системы на основе DER-330 и ЭД-20 с указанными содержаниями наполнителя и обобщенным параметром Θ .

Результаты и их обсуждение

Ранее в работах [1, 2, 5] было показано, что для ЭДО с небольшой молекулярной массой (до 400 г/моль) усадка и остаточные напряжения несколько ниже, чем для эпоксидных олигомеров с ММ более 450—500 г/моль, причем дальнейшее ее увеличение практически не влияет на уровень остаточных напряжений. В связи с этим были выбраны эпоксидные олигомеры с разной ММ: ~364 г/моль (марка DER-330) и 450 г/моль (марка ЭД-20).

Введение дисперсного твердого наполнителя уменьшает общую усадку ДНПКМ [6], что может приводить к снижению усадочных остаточных напряжений, однако частица в полимерной матрице сама является концентратором напряжений.

На рис. 1 приведены кинетические кривые нарастания остаточных напряжений для дисперсных систем DER-330 + ПСМС (рис. 1, а) и ЭД-20 + ПСМС (рис. 1, б) с различным содержанием наполнителя от времени отверждения при 25 °С. Зависимости, полученные при температурах отверждения 50, 70, 100 и 120 °С, имели аналогичный вид.

Как видно из рис. 1, введение дисперсного наполнителя приводит к изменению кинетики отверждения и снижению уровня остаточных напряжений в ~2—3 раза. Причем формирование трехмерного кластера из частиц ПСМС сопровождается снижением усадки и, соответственно, остаточных напряжений в системах ЭДО + ПСМС. При $\Theta \approx 0\%$ (об.) и максималь-

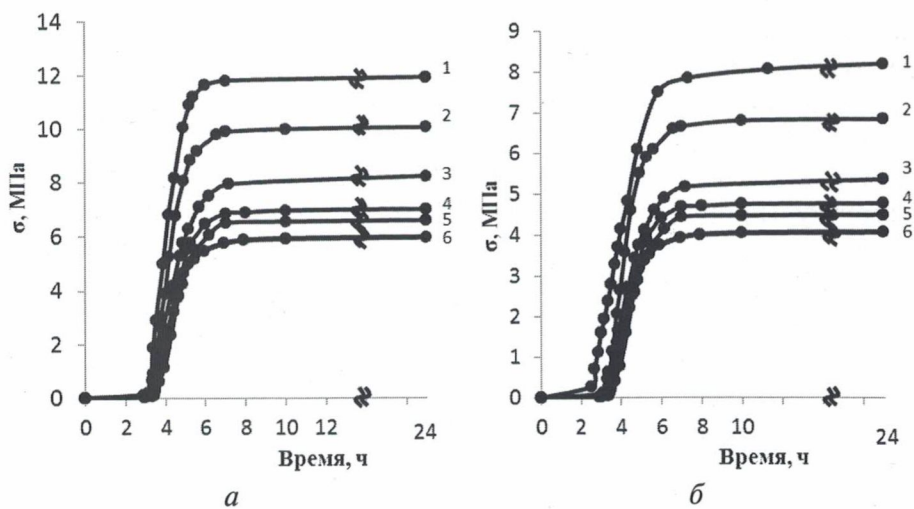


Рис. 1. Кинетические кривые нарастания напряжений при 25 °С для систем DER-330 + ТЭТА (а) и ЭД-20 + ТЭТА (б), содержащих ПСМС в количестве, % (об.): 1 — без ПСМС; 2 — 6; 3 — 16; 4 — 25; 5 — 32; 6 — 62

ном содержании наполнителя $\varphi_{\max} \approx 62\%$ (об.) (рис. 1, кривая б) в дисперсной системе наблюдается наименьшая усадка [6] и напряжения достигают своего минимального уровня (4–6 МПа).

Основная доля остаточных напряжений (до 85–95%) в наполненных композициях на основе DER-330 и ЭД-20 накапливается за ~6 ч отверждения при 25 °С. С повышением температуры отверждения это время существенно сокращается: при 50 °С — до ~50 мин для DER-330 и до ~20 мин для ЭД-20; при 70 °С для всех систем — до ~7 мин и при 100 и 120 °С — практически до 1 мин.

Высокие температуры (более 100 °С) и быстрое время отверждения приводят к возникновению больших остаточных напряжений (до ~55 МПа), и тонкие стеклянные пластинки-подложки растрескиваются. В связи с этим для изучения кинетики остаточных напряжений при высоких температурах отверждения (более 100 °С) использовали металлические подложки.

Время индукционного периода нарастания напряжений ($\tau_{\text{инд}}$) практически не зависит от содержания ПСМС. Из сравнения кинетики усадки [1, 2, 5] и напряжений установлено, что до достижения времени гелеобразования при отверждении дисперсных систем на основе ЭДО напряжения равны нулю.

На рис. 2 приведены зависимости максимальных значений остаточных напряжений ($\sigma_{\text{ост.м}}$) для ДНПКМ на основе DER-330 от содержания наполнителя и обобщенного параметра структуры Θ . Аналогичные зависимости получены для системы на основе ЭД-20 + ПСМС.

В области содержания наполнителя от 0 до 16% (об.) уровень остаточных напряжений снижается с 10,9 до 7,5 МПа при 30 °С и с 55 до 20 МПа при 100 °С, т.е. в ~0,3–2,1 раза. При увеличении содержания наполнителя (более 16% (об.)) начинает формироваться непрерывный кластер из дисперсных частиц, который препятствует усадке и дальнейшему росту напряжений в системе. На рис. 2, б точ-

ка перегиба зависимостей $\sigma_{\text{ост}}-\Theta$ при разных температурах наблюдается при $\Theta = 75\%$ (об.), что соответствует переходу дисперсной системы из низко- к средненаполненной.

Аналогичные эффекты наблюдаются для композиций на основе ЭД-20, однако уровень остаточных напряжений в них на ~30% ниже, что объясняется различием в строении молекулярной структуры исходных олигомеров [1].

Таким образом, уровень остаточных напряжений определяется усадкой ДНПКМ и снижается при введении наполнителя в ~2 раза в системах ЭДО + ПСМС.

Существенное влияние на остаточные напряжения в дисперсных системах оказывает температура отверждения, которая определяет как кинетику реакций полимеризации, так и процессы релаксации.

На рис. 3 показаны зависимости максимальных остаточных напряжений от температуры отверждения для дисперсных систем с различной структурой, отличающихся типом пространственных решеток и числом касаний сфер, что в общем случае учитывается обобщенным параметром Θ [3, 4].

Зависимость $\sigma_{\text{ост.м}}$ для систем ЭДО + ПСМС от температуры отверждения имеет три характерных области: низких (до 55 °С), средних (60–75 °С) и высоких (более 80 °С) температур. Установлено, что температурный режим отверждения уменьшает свое влияние на уровень остаточных напряжений с изменением структуры ДНПКМ при переходе от низко- ($\Theta = 90\%$

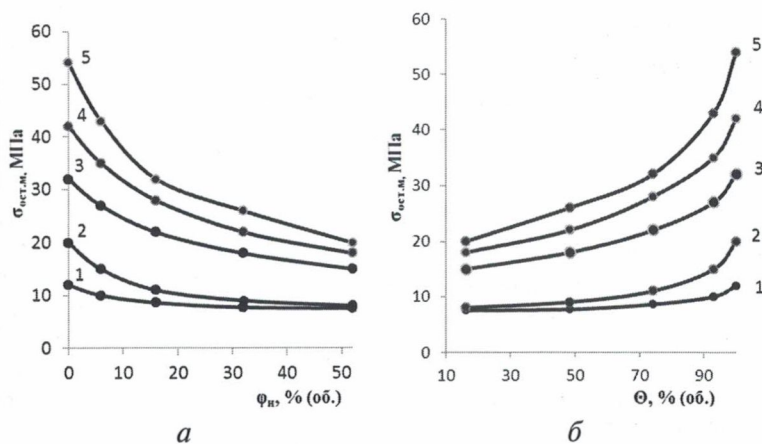


Рис. 2. Зависимость $\sigma_{\text{ост.м}}$ для DER-330 и системы DER-330 + ПСМС от содержания наполнителя (а) и обобщенного параметра структуры Θ (б) при температурах отверждения 25 (1), 50 (2), 70 (3), 100 (4) и 120 °С (5)

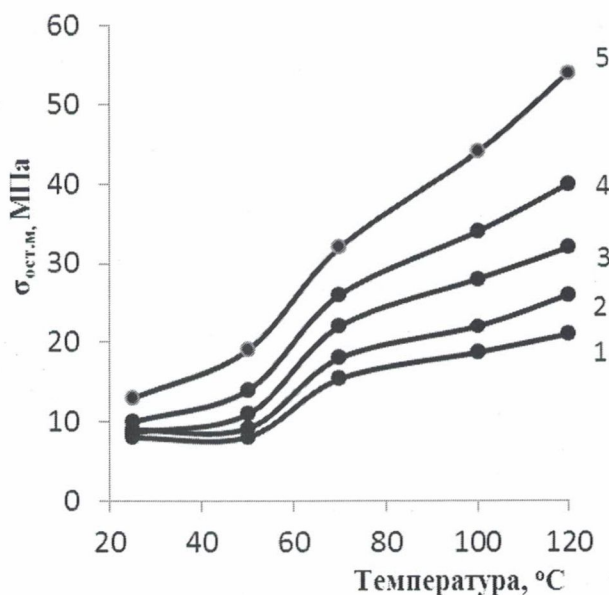


Рис. 3. Зависимость $\sigma_{\text{ост.м.}}$ для системы DER-330 + ПСМС (1—4) и для DER-330 (5) от температуры отверждения при разном параметре структуры Θ , % (об.б.): 1 — 20; 2 — 45; 3 — 75; 4 — 90

(об.б.) к высоконаполненным ($\Theta \leq 20\%$ (об.б.)) системам разного состава. Скачок остаточных напряжений примерно в два раза происходит в средней области температур (до 80°C), и далее с повышением температуры напряжения возрастают со скоростью, которая зависит от структуры, ее обобщенных параметров и содержания ПСМС в полимерном связующем.

Для получения ДНПКМ на основе ЭДО с минимальным уровнем напряжений можно рекомендовать температуры отверждения не выше 60°C и далее — ступенчатый режим повышения температуры отверждения с учетом релаксационных процессов для достижения максимальной температуры стеклования эпоксидной матрицы.

Таким образом, использование фундаментальных закономерностей структурообразования в ДНПКМ позволяет прогнозировать составы и технологические режимы отверждения для получения систем с минимальным уровнем остаточных напряжений (не более 4 МПа).

Выводы

Введение полых стеклянных микросфер в ЭДО приводит к снижению усадки и уровня остаточных напряжений, причем наиболее существенное уменьшение происходит в области значений обобщенного параметра Θ от 90

до 75% (об.), при котором дисперсная система переходит из низко- к средненаполненной, а структура ДНПКМ — из двухмерной решетки с числом касаний сфер (Z) от 1—2 к трехмерной объемной решетке с $Z = 3$.

Остаточные напряжения в системе ЭДО + ПСМС при повышении температуры отверждения с 30 до 120°C возрастают в $\sim 4,5$ раза. Однако стабильные остаточные напряжения наблюдаются для дисперсных систем ЭДО + ПСМС с обобщенным параметром $\Theta \geq 75\%$ (об.).

Следует отметить, что технологические режимы отверждения и релаксационные процессы вносят значительный вклад в формирование остаточных напряжений в ДНПКМ на основе ЭДО и для их снижения рекомендуется применять ступенчатый режим повышения температур и регулировать скорость охлаждения (термические напряжения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонов-Емельянов И.Д., Алекси́мов Н.В., Трофимов А.Н. и др. Влияние молекулярных характеристик и начальной структурной неоднородности эпоксидных олигомеров на кинетику усадки при отверждении // Пластические массы. 2010. № 12. С. 13—17.
2. Симонов-Емельянов И.Д., Алекси́мов Н.В., Трофимов А.Н. и др. Влияние молекулярной массы диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок на кинетику усадки при отверждении // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6 № 4. С. 89—92.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. 2015. № 9—10. С. 29—36.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Алекси́мов Н.В., Зарубина А.Ю., Зубков С. Б. Обобщенные параметры структуры, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов со стеклянными шариками // Пластические массы. 2012. № 5. С. 52—57.
5. Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Алекси́мов Н.В., Шулаев Н.С. Кинетика роста напряжений при отверждении эпоксидных олигомеров с разными молекулярными характеристиками и гетерогенностью // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 2. С. 23—27.
6. Алекси́мов Н.В., Трофимов А.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Структурообразование и процессы усадки в наполненных эпоксидиановых олигомерах при отверждении // Пластические массы. 2013. № 10. С. 13—19.
7. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композиционных материалов. Липецк: НПО «ОРИУС», 1994. 153 с.