

УДК 678.8

А.П. Петрова¹, Р.Р. Мухаметов¹, К.Р. Ахмадиева¹

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ОТВЕРЖДЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПКМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-12-21

Рассмотрены внутренние термические напряжения, возникающие при отверждении полиэфирмалеинатного связующего и стеклопластика на его основе. Изучено влияние влаги (влажности воздуха) на разрывную прочность образцов и внутренние напряжения, возникающие в процессе их получения, хранения (эксплуатации) и термообработки. Показано, что внутренние напряжения зависят преимущественно от разницы содержания влаги в образцах по сравнению с их исходным состоянием, в то время как разрывная прочность образцов при увеличении содержания влаги уменьшается.

Ключевые слова: внутренние напряжения, разрывная прочность, консольный метод, отверждение, влажность, термическая обработка, линейные размеры.

A.P. Petrova¹, R.R. Mukhametov¹, K.R. Akhmadieva¹

INTERNAL STRESSES IN CURED POLYESTER BINDERS FOR POLYMER COMPOSITES

Internal thermal stresses appearing during the curing of a polyester maleate binder and fiberglass on its base are considered. The effect of moisture (air humidity) on the breaking strength of samples and internal stresses appearing in the process of their production, storage (using) and heat treatment has been studied. It is shown that the internal stresses mainly depend on the difference in the moisture content of the samples compared to their initial state, while the breaking strength of the samples decreases with increasing moisture content.

Keywords: internal stresses, breaking strength, cantilever method, curing, humidity, heat treatment, linear dimensions.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в составе изделий для различных областей техники является инновационным путем развития многих отраслей машиностроения. В настоящее время разработана широкая номенклатура композиционных материалов как на основе полимерных термореактивных связующих (ПКМ), так и на основе термопластичных связующих (ТКМ) при использовании различных наполнителей.

Полимерные композиционные материалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол являются наиболее часто используемыми матрицами для стеклопластиков, применяемых в гражданских отраслях промышленности, поскольку они позволяют получить композиционные материалы с хорошим сочетанием физико-механических свойств, являются достаточно дешевыми и характеризуются хорошими технологическими свойствами.

Ввиду того, что ПКМ представляют собой гетерогенные системы, состоящие из полимерного связующего и волокнистого наполнителя, они имеют границу раздела фаз. Надежность работы таких гетерогенных систем определяется не только когезионной

прочностью входящих в их состав фаз, но и адгезией на границе их раздела. Наряду с задачей повышения адгезионной прочности между фазами, также актуальной является стабилизация адгезионных связей, обычно постепенно разрушающихся при эксплуатации изделий при действии воды, внутренних напряжений и других факторов.

Внутренние напряжения $\sigma_{вн}$ оказывают значительное влияние на адгезионные, прочностные и другие эксплуатационные свойства ПКМ. Они возникают в связующем на стадии формирования ПКМ за счет удаления из него растворителя и усадки в процессе отверждения, а также при эксплуатации изделий вследствие воздействия климатических и эксплуатационных факторов. В процессе эксплуатации изделий внутренние напряжения могут существенно повышаться. Одной из причин значительных изменений внутренних напряжений является действие на материалы воды и ее паров, а также колебания температуры воздуха. Необходимо отметить, что появляющиеся внутренние напряжения в материалах действуют постоянно и приводят к снижению когезионной и адгезионной прочности гетерогенных полимерных систем, в том числе и ПКМ.

В связи с этим исследовано влияние относительной влажности воздуха (ϕ) при отверждении связующего и хранении отвержденного связующего, а также дополнительного нагревания на внутренние напряжения в отвержденном связующем ($\sigma_{вн}$) и прочность при разрыве (σ_p) пленок в свободном состоянии.

Знание зависимости внутренних напряжений, возникающих в связующих при их отверждении, от влажности атмосферного воздуха позволяет оптимизировать температурно-временные условия этого процесса*.

Материалы и методы

Объекты исследования

Исследования проведены с применением полиэфирмалеинатного связующего, отверждающегося при комнатной температуре, и стеклопластика на его основе. Исследованы пленки, изготовленные из этого связующего в свободном виде, а также образцы стеклопластика, полученные с применением стеклоткани Т-11 сатинового плетения. Исследованы свойства образцов в зависимости от влажности окружающего воздуха в процессе отверждения связующего и при хранении образцов стеклопластика, а также от режима их термообработки.

Методы исследования

Внутренние напряжения определяли консольным методом. Схема образца, используемого для определения внутренних напряжений, приведена на рис. 1. Сущность метода заключается в том, что исследуемый материал 2 (в данном случае – связующее) наносят на тонкие пластины из нержавеющей стали 1. В процессе отверждения связующего в нем возникают внутренние напряжения, вызывающие прогиб пластины. Прогиб можно охарактеризовать радиусом кривизны ρ , стрелой прогиба f или отклонением h свободного конца консольно закрепленной пластины. В процессе отверждения связующего или воздействия на отвержденное связующее различных факторов объем его уменьшается и оно стремится сократиться в размерах – пластина будет изгибаться по сфере радиуса ρ . Вместе с пластиной будет изгибаться и слой связующего. Измеряя в процессе эксперимента радиус кривизны, стрелу прогиба или отклонение свободного конца консольно закрепленной пластины h , можно рассчитать внутренние напряжения по формуле

$$\sigma_{вн} = \frac{h \cdot E \cdot t^3}{3L^2(t + \Delta t)\Delta t},$$

где E – модуль упругости подложки; t – толщина подложки; Δt – толщина слоя связующего; L – длина образца.

* Исследования проведены Р.В. Артамоновой.

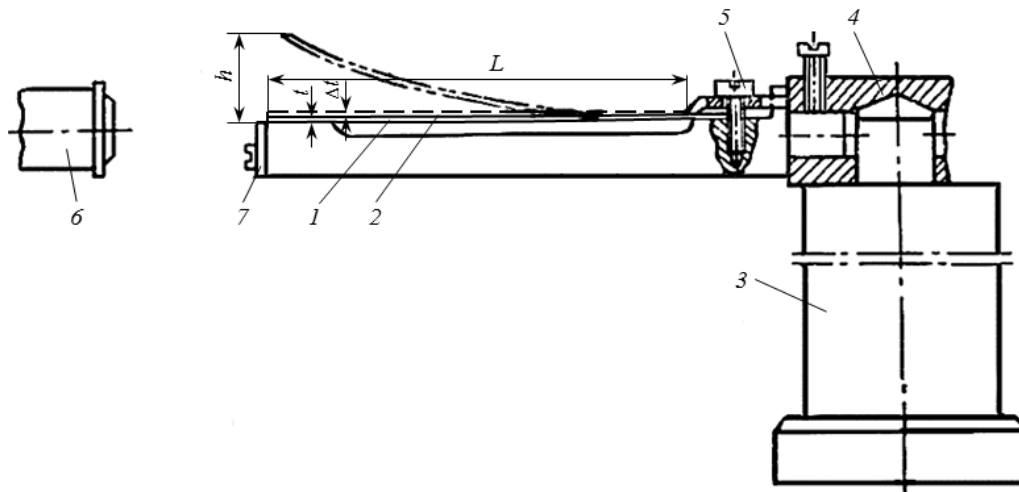


Рис. 1. Схема образца (подложки из нержавеющей стали 1 с нанесенным связующим 2) для исследования внутренних напряжений консольным методом: L – длина образца; t – толщина подложки; h – отклонение пластины от подложки; Δt – толщина покрытия; 3 – стойка держателя; 4 – поворотная шайба; 5 – винты; 6 – объектив микроскопа; 7 – планка для отсчета начального положения

Замеры отклонения консоли с нанесенным связующим проводили горизонтальным компаратором ИЗА-2 с точностью до 2 мкм.

Прочность образцов из стеклопластика при растяжении определяли в соответствии с ИУС 7-77 (ранее ГОСТ 25.601–80).

Результаты и обсуждение

Проведены исследования внутренних напряжений ($\sigma_{вн}$) полиэфирмалеинатного связующего холодного отверждения (отверждение проводилось пероксидом метилэтилкетона), а также прочностных характеристик свободных пленок отвержденного связующего и стеклопластика, изготовленного с использованием этого связующего и стеклоткани Т-11 сатинового плетения.

Свойства образцов определяли при их отверждении и хранении в зависимости от влажности воздуха в помещении (ϕ) и режима термообработки образцов. Результаты испытаний по влиянию влажности воздуха на внутренние напряжения образцов отвержденного связующего приведены в табл. 1 (продолжительность отверждения 7 сут).

Из представленных в табл. 1 данных видно, что $\sigma_{вн}$ после отверждения в условиях различной влажности воздуха при комнатной температуре незначительны. После сушки над осушителем P_2O_5 при комнатной температуре значения $\sigma_{вн}$ возрастают. При этом величина напряжений в высушенных образцах увеличивается с увеличением влажности, при которой происходило формирование полимеров. По-видимому, низкие значения $\sigma_{вн}$, наблюдаемые до сушки образцов над P_2O_5 , обусловлены пластифицирующим действием сорбированной в них воды и увеличением линейных размеров полимеров. Удаление основной части этой влаги при сушке приводит к устранению пластифицирующего эффекта, усадке покрытий и увеличению значений $\sigma_{вн}$. Следовательно, уровень $\sigma_{вн}$ в образцах после сушки определяется количеством влаги, сорбированной на стадии их формирования. Последующий прогрев высушенных образцов при температуре 80–120°C приводит к дальнейшему росту значений $\sigma_{вн}$. Это объясняется возникновением термических напряжений, обусловленных разницей значений температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) полимера и подложки.

Влияние влажности воздуха на внутренние напряжения при отверждении связующего и последующем его прогревании

Влажность воздуха ϕ , %, при отверждении при комнатной температуре в течение 7 сут	$\sigma_{вн}$, МПа			
	в исходном состоянии	после сушки над осушителем P_2O_5	после прогрева при температуре, °С	
			80	120
~70*	—	—	2,7	4,7
30	0,7	4,6	8,0	11,3
60	0,2	7,0	9,6	12,2
98	0,2	12,6	—	—

* Выдержка при комнатной температуре в течение 17 ч.

Прогрев образцов, сформированных при влажности воздуха $\phi=98\%$, приводит к отслаиванию покрытия от подложки вследствие образующихся высоких напряжений $\sigma_{вн}$, возникающих при отверждении и превышающих адгезионную прочность в системе «полимер–металл».

На рис. 2 представлены данные по влиянию влажности воздуха и продолжительности отверждения при комнатной температуре на разрывную прочность свободных пленок, полученных с применением полиэфирного связующего. Видно, что процесс отверждения полимера в основном происходит в течение первых 4–8 сут. Влажность воздуха при отверждении оказывает заметное влияние на прочность отвержденного полимера.

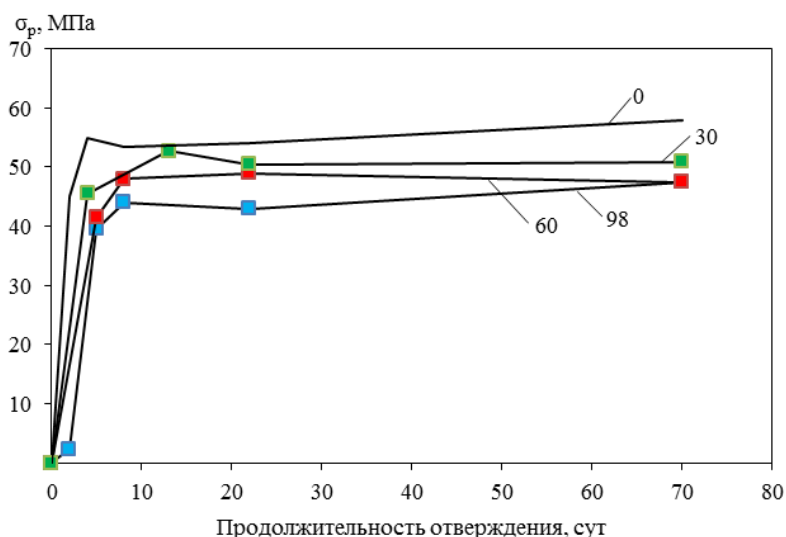


Рис. 2. Влияние влажности воздуха и продолжительности отверждения при комнатной температуре на разрывную прочность (σ_p) пленок, полученных из отвержденного полимерного связующего. Цифры на кривых – относительная влажность воздуха (ϕ , %)

В случае отверждения связующего при значениях относительной влажности воздуха $\phi=30\text{--}60\%$ снижение прочности невелико (~9%). Отверждение связующего при влажности воздуха $\phi=98\%$ приводит к снижению прочности на ~19% в сравнении с образцами, отвержденными в сухой атмосфере (относительная влажность воздуха $\phi=0\%$).

Как показывают приведенные в табл. 2 результаты испытаний, прогрев образцов, отвержденных при комнатной температуре, при температурах 60, 80 и 120°С приводит к возрастанию их прочностных свойств. В частности, прогрев при 120°С увеличивает прочность на 20–33%. При этом более высокие значения прочности наблюдаются у образцов, сформированных в условиях более низкой влажности воздуха.

Таблица 2

Зависимость разрывной прочности (σ_p) свободных пленок отвержденного связующего при их формировании от относительной влажности воздуха и температуры прогрева

Влажность воздуха ϕ , %	σ_p , МПа			
	до прогрева	после прогрева при температуре, °С		
		60	80	120
0	58,4	60,0	68,9	70,0
30	–	55,2	–	69,0
60	54,8	–	60,3	64,5
98	47,5	–	56,0	63,5

Относительная влажность воздуха при хранении образцов отвержденного связующего заметно влияет на разрывную прочность модельных образцов стеклопластика холодного отверждения, изготовленного из стеклоткани Т-11 и полиэфирного связующего (табл. 3). Прочность образцов в условиях хранения при $\phi=98\%$ снижается на 24% по сравнению с хранением в сухом помещении ($\phi=2\%$).

Таблица 3

Влияние влажности воздуха при хранении стеклопластика на основе ткани Т-11 и полиэфирного связующего на его разрывную прочность

Влажность воздуха ϕ , % при хранении образцов в течение 40 сут	Прочность при растяжении, МПа
2	263 (226–294)
98	200 (193–211)

В табл. 4 представлены данные по влиянию относительной влажности воздуха при отверждении, хранении и последующей термообработке образцов на разрывную прочность стеклопластика, полученного с применением полиэфирного связующего и стеклоткани Т-11. Из этих данных следует, что формирование и хранение стеклопластика при высокой относительной влажности воздуха ($\phi=98\%$) приводит к снижению его прочности (290 МПа) по сравнению с образцами, сформированными в условиях сухой атмосферы (325 МПа). Удаление воды из пластика, отвержденного при относительной влажности воздуха $\phi=65-98\%$, путем сушки над осушителем CaCl_2 при комнатной температуре в течение 60 сут вызывает повышение прочности образцов. Их прочность выше (на ~5%) прочности образцов, изготовленных и хранившихся в условиях сухой атмосферы ($\phi=2\%$). Дополнительный прогрев образцов при 120°С в течение 8 ч приводит к повышению их прочности при разрыве, поскольку он способствует удалению влаги из пластика. Последующее увлажнение этих образцов при выдержке при $\phi=98\%$ вызывает снижение их прочности до исходного уровня. Данные, приведенные в табл. 4, свидетельствуют об обратимости эффекта повышения или снижения прочности при разрыве стеклопластика при сушке или увлажнении образцов.

Таблица 4

Влияние влажности воздуха при формировании, хранении и термообработке образцов на разрывную прочность стеклопластика на основе полиэфирного связующего и стеклоткани Т-11

Влажность воздуха ϕ , %		σ_p , МПа		
при формировании связующего (38 сут)	при последующем хранении (60 сут)	в исходном состоянии	после прогрева при 120°С	после увлажнения на воздухе при $\phi=98\%$
2	2	325	325	–
	98	–	310	–
65	65	–	334	287
	2	334	399	270
98	98	290	370	280
	2	350	–	–

На рис. 3 представлены данные по влиянию влажности воздуха на величину сорбции паров воды свободными пленками, отвержденными при 120°C в течение 8 ч. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что величина сорбции отвержденных связующих зависит от влажности воздуха и продолжительности нахождения пленок в этой атмосфере.

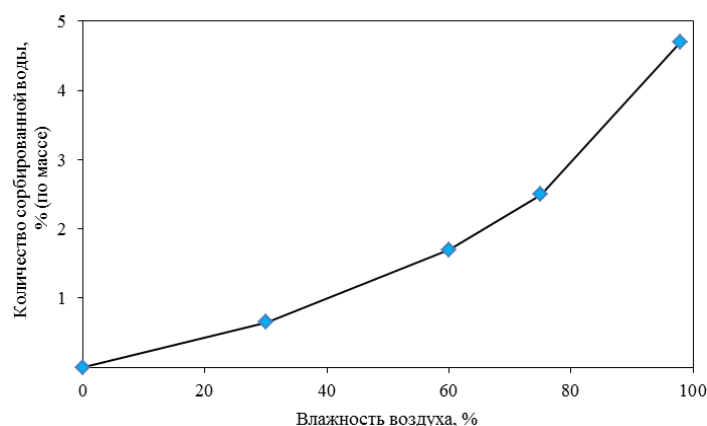


Рис. 3. Влияние влажности воздуха на сорбцию паров воды отвержденными свободными пленками связующего

Сорбция паров воды отвержденными пленками связующих вызывает их расширение. При этом зависимость относительного линейного удлинения образцов ($\Delta l/l_0$) от величины сорбции паров воды (m) в равновесном состоянии прямолинейна (рис. 4). В условиях сорбции влаги при $\phi=98\%$ удлинение составляет $\sim 1,5\%$.

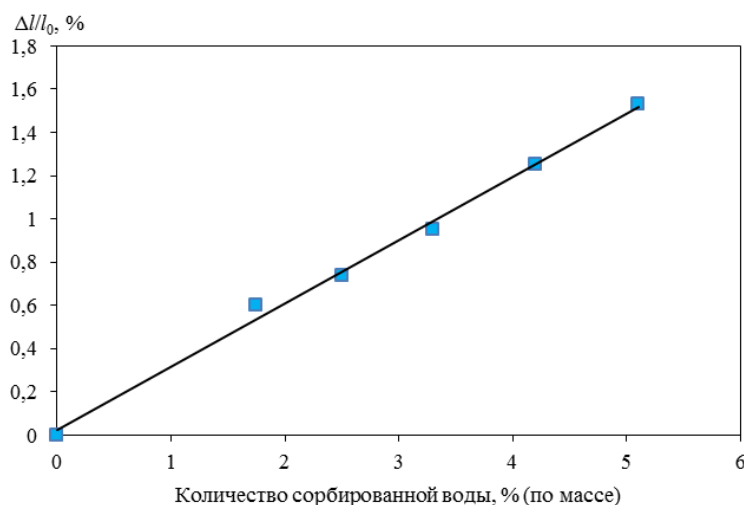


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) пленок от величины сорбции паров воды отвержденным связующим

Расширение отвержденных связующих при сорбции влаги приводит к снижению внутренних напряжений в полученных с их применением покрытиях. Зависимость равновесных внутренних напряжений от относительной влажности воздуха, при которой происходило измерение $\sigma_{вн}$, представлена на рис. 5, из которого следует, что значения $\sigma_{вн}$ снижаются линейно. После выдержки отвержденных связующих при относительной влажности воздуха $\phi=60\%$ и более знак внутренних напряжений меняется на противоположный. Величина перепада внутренних напряжений $\Delta\sigma_{вн}=\sigma_{вн0}-\sigma_{вн98}$, измеренных для образцов покрытий из отвержденного связующего, выдержанных в условиях сухой и влажной атмосферы, составляет 12,2 МПа.

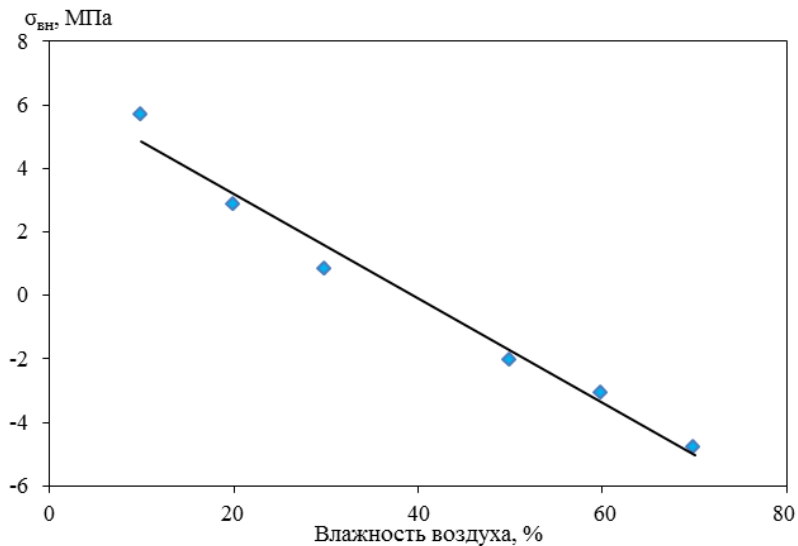


Рис. 5. Зависимость равновесных напряжений в отвержденных пленках от относительной влажности воздуха

На рис. 6 представлены данные по влиянию величины сорбции паров воды на плотность отвержденных при 120°C свободных пленок связующего, из которых видно, что с увеличением величины сорбции влаги плотность полимера увеличивается (исключая $\phi=98\%$). Это свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии в системах «полярный полимер–вода» и о заполнении молекулами воды свободного объема. В начале процесса увлажнения плотность с повышением сорбции увеличивается. На заключительных стадиях значения плотности пленок, увлажненных путем выдержки при $\phi=98\%$, несколько ниже исходной величины.

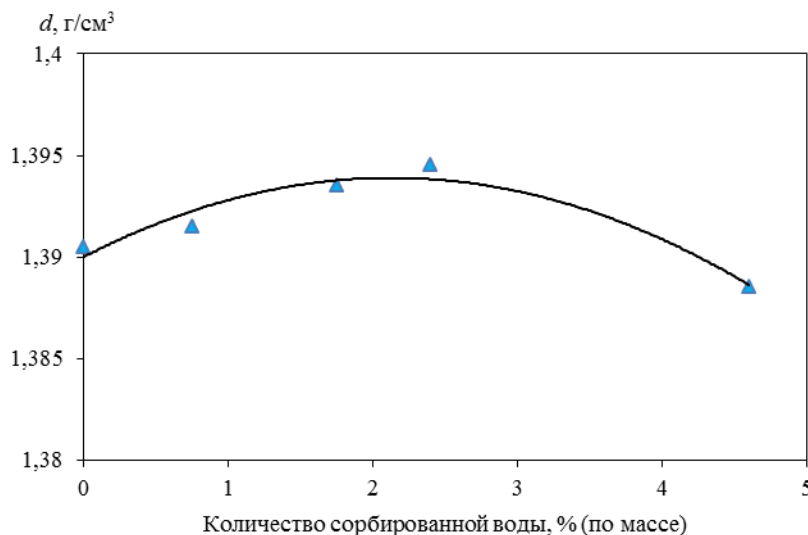


Рис. 6. Зависимость плотности отвержденного полимера (d) от количества сорбированных паров воды

В табл. 5 представлены данные по влиянию циклического воздействия перепада относительной влажности воздуха ($\phi=0-98\%$) на изменение плотности отвержденных пленок. Один цикл испытаний состоял из двух этапов: выдержка образцов в течение 3 сут в условиях сухой атмосферы (над осушителем P_2O_5 при $\phi=0\%$), а затем в течение того же времени – при влажности воздуха $\phi=98\%$. Из представленных в табл. 5

результатов испытаний видно, что плотность отвержденного связующего, определенная как для сухих, так и для увлажненных путем выдержки при $\varphi=98\%$ образцов, с увеличением количества циклов воздействия повышается. Значение плотности сухих образцов в исходном состоянии и после трех циклов воздействия остается больше плотности образцов при выдержке во влажных условиях. После прогрева образцов, прошедших три цикла испытаний при 110°C в течение 4 ч, их плотность увеличилась до $1,4 \text{ г/см}^3$. Это может свидетельствовать об образовании дополнительных межмолекулярных связей, в результате чего происходит дальнейшее уплотнение полимера.

Таблица 5

Влияние циклического воздействия перепада влажности воздуха при испытании на изменение плотности свободных отвержденных пленок

Образцы для измерения плотности	Плотность, г/см^3			
	в исходном состоянии	после воздействия перепада влажности, циклы		
		I	II	III
Сухие	1,3908	1,3920	1,4032	1,4020
Увлажненные при $\varphi=98\%$	1,3885	1,3893	1,3948	1,3965

На рис. 7 представлены данные по влиянию температуры при хранении на относительное удлинение отвержденных образцов связующего при измерении после выдержки в среде сухого воздуха (1) и воды (2). Образцы выдерживали в соответствующих условиях до равновесного состояния. Из этих данных видно, что термическое расширение сухих и влажных образцов происходит различно. При этом увлажненные образцы связующих имеют более высокие значения ТКЛР, составляющие $213 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ во всей исследованной области температур $20\text{--}100^\circ\text{C}$. Сухие образцы в области температур $60\text{--}100^\circ\text{C}$ имеют значения ТКЛР: $\alpha=160 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В области стеклообразного состояния значение ТКЛР сухих полимеров значительно меньше.

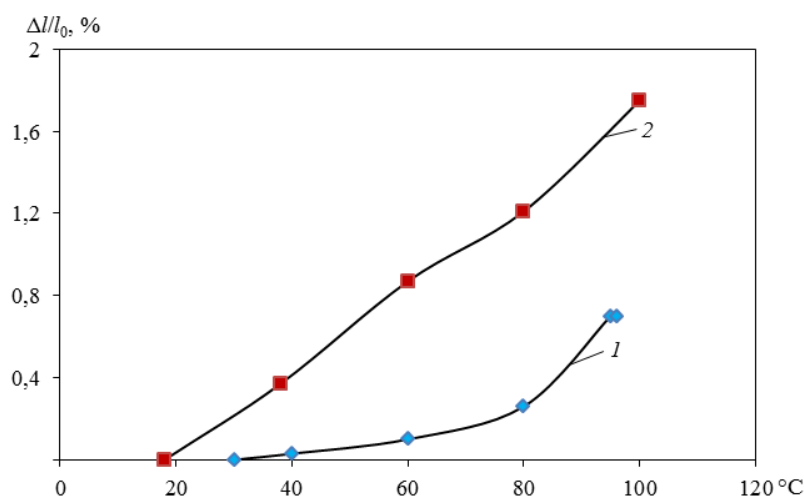


Рис. 7. Температурная зависимость относительного удлинения пленок отвержденного связующего в среде сухого воздуха (1) и воды (2)

В табл. 6 представлены свойства связующего, отвержденного при 120°C в течение 8 ч. Механические характеристики свободных пленок (σ_p , ϵ_p и E) получены после отверждения связующего при комнатной температуре и при относительной влажности воздуха $\varphi=2\%$ в течение 70 сут.

Свойства отвержденного связующего

Свойства	Значения свойств
σ_B , МПа	5,7
σ_B , МПа, при $\varphi=98\%$	-3,8
$\Delta\sigma_B$, МПа	9,5
Сорбция, %, при $\varphi=98\%$	4,8
Водопоглощение в воде, %	5,6
d , г/см ³	1,39
$\Delta l/l_0$, %, при $\varphi=98\%$	1,54
σ_p , МПа	58,4
ε_p , %	2,4
E , МПа	2600

Заключения

Таким образом, проведенные исследования показали, что физико-механические свойства отвержденного полиэфирного связующего и стеклопластика на его основе зависят от относительной влажности окружающего воздуха в процессе их формирования и хранения. Показано, что повышение влажности атмосферного воздуха, в среде которого проходит отверждение полиэфирного связующего, с 30–60 до 98% приводит к повышению внутренних напряжений, что особенно проявляется при воздействии повышенных температур, и снижению прочности отвержденных пленок с 325 до 290 МПа. При хранении пленок отвержденных связующих эти различия проявляются еще в большей степени. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости соблюдения рекомендаций по поддержанию рекомендуемой влажности воздуха в помещениях, в которых проводятся работы по переработке связующих и ПКМ на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Свойства эпоксидных полимерных связующих и их переработка в полимерные композиционные материалы // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3–4. Ст. 06. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 12.04.2019).
2. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А., Ахмадиева К.Р., Павлюк Б.Ф. Влияние тканых волокнистых наполнителей различных типов на свойства отвержденного связующего ВС-2526К // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-28-36.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
5. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
6. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
7. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18–27.

8. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
9. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Принципы «зеленой химии» в перспективных технологиях изготовления изделий из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S2. С. 24–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-24-28.
10. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем на основе высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 7–12.
11. Воробьев А.Е. Полиэфирные смолы // Компоненты и технологии: электрон. науч.-технич. журн. 2003. №6. Ст. 23. URL: <https://www.kit-e.ru> (дата обращения: 12.04.2019).
12. Dholakiya B. Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications // Intech open access publisher. 2012. Ch. 7. P. 167–202. DOI: 10.5772/48479.
13. Gooch J.W. Vinyl Ester Resin // Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer, Science+Business Media, LLC, 2011. 794 p.
14. Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Цыбин А.И. Связующие для полимерных композиционных материалов строительного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №8. С. 13–17.
15. Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974. 116 с.
16. Илларионов В.А., Нанушьян С.Р. Природа внутренних напряжений в защитных компаундах // Компоненты и технологии: электрон. науч.-технич. журн. 2004. №7. Ст. 25. URL: <https://www.kit-e.ru> (дата обращения: 12.04.2019).
17. Мужиченко О.Г., Плис Н. Термомеханические напряжения в сборочных микроузлах // Электроника: наука, технология, бизнес. 2000. №6. С. 63–64.
18. Сорина Т.Г., Поляков Д.К., Коробко А.П., Пенская Т.В. Винилэфирные смолы для полтронной технологии // Электроника. 2002. №4. С. 49–51.
19. Евтушенко Г.Н., Евтушенко Ю.И., Симонов Д.В. Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол // Двойные технологии. 2010. №4. С. 65–69.